

PATENT

Customer No.:



22852

PATENT TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 06028.0020-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
Hervé BURGAUD et al. )  
Application No.: New U.S. Patent Application ) Group Art Unit: Unassigned  
Filed: July 3, 2003 ) Examiner: Unassigned  
For: DYE COMPOSITION FOR KERATIN )  
FIBERS CONTAINING AN )  
ALDEHYDE PRECURSOR, ENZYME )  
AND HYDRAZONE, AND METHOD )  
USING This COMPOSITION )

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 08493, filed July 5, 2002, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 08493.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: July 3, 2003





er 00  
Paris 3

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is enclosed in a stylized oval border.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /190600

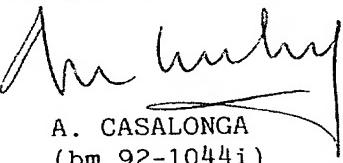
Réservé à l'INPI				
REMISE DES PIÈCES				
DATE	<b>5 JUIL 2002</b>			1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
LIEU	75 INPI PARIS			
N° D'ENREGISTREMENT	0208493			BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI				8 Avenue Percier
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	<b>05 JUIL 2002</b>			75008 PARIS
Vos références pour ce dossier ( facultatif )		B 01/4197 FR-SE OA 02193		
<b>C</b> confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie				
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet <input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ / _____ / _____ N° _____ Date _____ / _____ / _____ N° _____ Date _____ / _____ / _____		
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition de teinture des fibres kératiniques contenant un précurseur d'aldéhyde, une enzyme et une hydrazone et procédé mettant en oeuvre cette composition.				
<b>4</b> DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° Pays ou organisation Date _____ / _____ / _____ N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>		
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>		
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL		
Prénoms				
Forme juridique		Société Anonyme		
N° SIREN		_____		
Code APE-NAF		_____		
Adresse	Rue			14, rue Royale
	Code postal et ville			75008 PARIS
Pays		FRANCE		
Nationalité		Française		
N° de téléphone ( facultatif )				
N° de télécopie ( facultatif )				
Adresse électronique ( facultatif )				

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	5 JUIL 2002	
LIEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT	0208493	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /250899

<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	8 avenue Percier	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		 A. CASALONGA (bm 92-1044i) Conseil en Propriété Industrielle	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES  
KERATINIQUES CONTENANT UN PRÉCURSEUR D'ALDÉHYDE,  
UNE ENZYME ET UNE HYDRAZONE ET PROCÉDÉ METTANT  
EN ŒUVRE CETTE COMPOSITION**

5

La présente invention concerne le domaine de la teinture des fibres kératiniques, elle concerne plus particulièrement une composition contenant un précurseur d'aldéhyde, une enzyme et une hydrazone ainsi qu'un procédé de teinture des fibres kératiniques 10 mettant en œuvre cette composition et un dispositif à plusieurs compartiments contenant cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, appelés généralement bases 15 d'oxydation, tels que des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols et des composés hétérocycliques. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment 20 parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants 30 d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs tels que la

lumière, les intempéries, le lavage, les ondulations permanentes, la transpiration et les frottements.

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui est en général différemment sensibilisée (c'est-à-dire abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration est généralement réalisée en milieu fortement alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présente pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques.

La demande de brevet FR 2769219 décrit l'utilisation d'une enzyme uricase et de son substrat l'acide urique en coloration d'oxydation pour la teinture de fibres kératiniques.

La demande EP-A-0 310 675 décrit l'utilisation de précurseur de colorant d'oxydation de type benzénique en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase.

Il est également connu d'utiliser des aldéhydes en coloration capillaire. La demande de brevet WO 01 62219 décrit un agent de teinture des fibres kératiniques obtenu en mélangeant deux composés : d'une part un composé contenant au moins une liaison carbonyle tel qu'un aldéhyde et d'autre part un composé de type indole ou dérivé 3H indolium.

Le but de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions tinctoriales pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui soient propres, non toxiques et qui respectent la nature des fibres kératiniques.

De manière avantageuse et inattendue, la demanderesse a découvert qu'il est possible d'atteindre ce but au moyen d'une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur d'aldéhyde, au moins une enzyme capable de 5 générer un aldéhyde à partir du précurseur d'aldéhyde et au moins une hydrazone hétéroaromatique.

Les compositions tinctoriales selon la présente invention présentent l'avantage de pouvoir être mises en œuvre en utilisant l'eau comme constituant essentiel du milieu tinctorial. Elles sont ainsi 10 propres, non toxiques et respectent la nature des fibres kératiniques.

Ces compositions sont utilisées selon un procédé de mise en œuvre simple dans lequel les risques liés à la manipulation de produits fortement réactifs tels que les aldéhydes sont évités. Les aldéhydes fraîchement produits par voie biochimique réagissent ensuite avec 15 d'autres molécules, par conséquent, ces aldéhydes ne s'accumulent pas à l'endroit où ils sont formés.

Les compositions selon la présente invention permettent l'obtention de teintures de couleurs naturelles, peu sélectives et résistantes, ces compositions sont capables d'engendrer de nouveaux 20 colorants pouvant donner des nuances variées de couleur intense et uniforme, sans dégradation significative du cheveu.

La présente demande a encore pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, tel qu'on applique sur les fibrés 25 kératiniques la composition selon l'invention pendant une durée suffisante pour développer la coloration désirée.

De manière avantageuse, la composition selon l'invention réagit *in situ* sur les fibres kératiniques. Le ou les colorant(s) obtenu(s) pénètrent et teintent la fibre kératinique.

Les précurseurs d'aldéhyde peuvent être choisis parmi les acides aminés tels que la N-6 méthyl lysine, la diméthylglycine, le méthyl glutamate, la thréonine et la sarcosine ; les 2-oxo acides tels que le 2-oxoacidepyruvate, le benzoylformate, le phényl pyruvate ; les 30

alcools primaires en particulier le méthanol, l'éthanol, le benzyl alcool.

Ils sont de préférence choisis parmi les alcools primaires. Les alcools primaires utiles sont les alcools primaires aliphatiques ou 5 aromatiques. A titre d'exemple, on peut citer le méthanol, l'éthanol, le propanol, les alcools primaires à longues chaînes hydrocarbonées par exemple en C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>, l'alcool benzylique, l'alcool 4-amino-benzylique.

Les enzymes capables de générer un aldéhyde à partir du précurseur d'aldéhyde peuvent notamment être choisies parmi les 10 alcool déshydrogenases EC 1.1.1.1, les alcool déshydrogenases EC 1.1.1.2, les alcool déshydrogenases EC 1.1.1.71, les alcool aromatique déshydrogenases EC 1.1.1.90 encore appelées aryl alcool déshydrogenases, les alcool aromatique déshydrogenases EC 1.1.1.97, les alcool 3-hydroxybenzylique déshydrogenases EC 1.1.1.97, les 15 alcool coniferylique déshydrogenases EC 1.1.1.194, les alcool cinnamylique déshydrogenases EC 1.1.1.195, les méthanol déshydrogenases EC 1.1.1.244, les alcool aromatique oxydases EC 1.1.3.7 encore appelées aryl alcool oxydases, les alcool oxydases EC 1.1.3.13, les 4-hydroxymandelate oxydases EC 1.1.3.19, les alcool à 20 longue chaîne hydrocarbonée oxydases EC 1.1.3.20, les méthanol oxydases EC 1.1.3.31, les alcool déshydrogenases EC 1.1.99.20, les sarcosinase oxydases EC 1.5.3.1, les N6-méthyl-lysine oxydases EC 1.5.3.4, les diméthylglycine oxidases EC 1.5.3.10, les sarcosine déshydrogenases EC 1.5.99.1, les diméthylglycine déshydrogenases EC 25 1.5.99.2, les méthylglutamate déshydrogenases EC 1.5.99.5, les oxo-acides décarboxylases EC 4.1.1.1, les benzoylformate décarboxylases EC 4.1.1.7, les phénylpyruvate décarboxylases EC 4.1.1.43, les threonine aldolase EC 4.1.2.5.

L'enzyme capable de générer un aldéhyde à partir du précurseur 30 d'aldéhyde utilisée dans la composition tinctoriale selon l'invention peut être issue d'un extrait de végétaux, d'animaux, de microorganismes (bactérie, champignon, levure, microalgue) ou de virus, de cellules différenciées ou dédifférenciées, obtenues *in vivo* ou

*in vitro*, modifiées ou non modifiées génétiquement, ou synthétiques (obtenues par synthèse chimique ou biotechnologique).

A titre d'exemples d'enzymes utiles on peut citer en particulier les genres *Plectranthus*, *Pinus*, *Gastropode*, *Manduca*, *Pichia*, *Candida*, *Pleurotus*, *Pseudomonas*, et de façon encore plus particulière les espèces suivantes : *Plectranthus colleoides*, *Pinus strobus* qui est une espèce d'origine végétale, *Gastropode mollusc*, *Manduca sexta* qui sont d'origine animale, *Pichia pastoris* et *Candida boidinii* qui sont des levures, *Pleurotus pulmonarius* qui est un champignon, et *Pseudomonas pseudoalcaligenes* qui est une bactérie.

Généralement, la concentration de l'enzyme utilisée dans la composition tinctoriale est comprise 0,005% et 40% en poids par rapport au poids total de ladite composition et de préférence comprise entre 0,05% et 10% en poids par rapport au poids de cette composition.

L'activité enzymatique des enzymes utilisées conformément à l'invention peut être définie à partir de l'oxydation du donneur (le précurseur d'aldéhyde) en condition aérobie. Unité U correspond à la quantité d'enzyme conduisant à la génération de 1 µmole d'aldéhyde par minute à un pH donné et à une température de 25°C.

De façon préférentielle, la quantité d'enzyme est comprise entre 0,2 et  $4.10^8$  unités U pour 100g de composition tinctoriale.

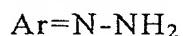
Le choix de l'enzyme est fonction de la nature du précurseur d'aldéhyde. Par exemple, lorsque le précurseur d'aldéhyde est un alcool, alors l'enzyme est choisie parmi les enzymes capables de générer un aldéhyde à partir de cet alcool. Lorsque le précurseur d'aldéhyde est le méthylglutamate, alors l'enzyme est une méthylglutamate déshydrogénase.

Selon une variante préférée, le précurseur d'aldéhyde est un alcool primaire et l'enzyme est une enzyme capable de générer l'aldéhyde à partir d'un alcool. Par exemple, lorsque l'alcool primaire est un alcool aliphatique en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, alors l'enzyme capable de générer l'aldéhyde est choisie parmi les alcool oxydases, les alcool déshydrogénases, les méthanol déshydrogénases, les méthanol

oxydases. Lorsque l'alcool primaire est l'alcool benzylique, le 4-terbutyl benzylique alcool, le 3-hydroxy-4-méthoxybenzyl alcool, le vératryl alcool, le 4-méthoxybenzyl alcool, l'alcool cinnamique, le 2,4 hexadiène-1-ol, on peut utiliser comme précurseur d'aldéhyde les aryl alcool oxydases ou les alcool aromatique déshydrogenases.

Généralement, la concentration en précurseur d'aldéhyde est comprise entre 0,01% et 40% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence comprise entre 0,05% et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les hydrazones utilisables au sens de la présente demande sont des composés capables de générer une substance colorée par réaction avec un aldéhyde, c'est-à-dire des précurseurs de colorant. Ce sont de préférence des hydrazones hétéroaromatiques qui ont pour formule :



dans laquelle Ar est un hétérocycle aromatique à 5 ou 6 chaînons comprenant au moins un atome d'azote. Ar est de préférence choisi parmi les hétérocycles suivants : les pyrroles, les pyridines, les pyrazoles, les imidazoles.

Ar peut également être un groupe hétéroaromatique polycyclique condensé à 9 ou 10 chaînons comprenant au moins un atome d'azote de préférence un isoindole.

Ar peut également être substitué sur au moins une position. De préférence, Ar est tel que les atomes d'azote de l'hétérocycle sont substitués par un substituant choisi dans le groupe formé par les alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, tels que les groupes méthyle, éthyle, propyles et butyles, les alcools en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> tels que les groupes méthanol (-CH<sub>2</sub>OH), éthanol (-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)OH), propanols (-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)OH), butanols (-(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)OH), les éthers en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, tel que les groupes méthoxy (-OCH<sub>3</sub>), éthoxy (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), propanoxy (-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), butanoxy (-OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>).

Généralement la concentration en hydrazone hétéroaromatique est comprise entre 0,0005 et 20%, de préférence entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut en outre contenir au moins un autre précurseur de colorant d'oxydation. La nature des

précurseurs de colorants (bases et/ou coupleurs) d'oxydation classiques utilisés dans la composition selon l'invention n'est pas critique.

Les bases d'oxydation classiques peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

5 Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl 10 aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl 15 paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) 20 paraphénylénediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine; la N-phényl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy 25 paraphénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy paraphénylénediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4 aminophenyl pyrrolidine, le 2 thiényl paraphénylène diamine, le 2-β hydroxyéthylamino 30 toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy 35 paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl

5 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

10 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

30 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-15  
pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino

5 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Généralement la concentration de cette base d'oxydation est comprise entre 0,0005 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Parmi les coupleurs d'oxydation classiques, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques et les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

15 A titre d'exemple de coupleurs d'oxydation classiques, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène (ou résorcinol), le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

20 Généralement la concentration de ce coupleur d'oxydation est comprise entre 0,0001 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables pour les bases et les coupleurs d'oxydation sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les

citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

Les sels d'addition utilisables dans le cadre de l'invention sont par exemple choisis parmi les sels d'addition avec la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, méthiniques, azométhiniques.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaisseurs minéraux ou organiques, et en particulier les épaisseurs associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des

tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

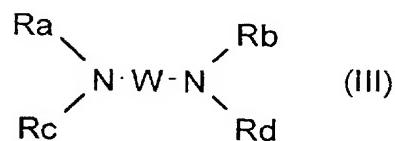
5 Ces adjutants ci-dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

10 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 7 et 10. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

20 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



30 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous 5 toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Lorsque le(s) précurseur (s) d'aldéhyde et la ou les enzymes sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, ladite 10 composition est de préférence exempte d'oxygène gazeux de manière à éviter toute oxydation prématuée du ou des précurseur (s) d'aldéhyde.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, tel qu'on applique sur ces fibres au moins une 15 composition pour la teinture des fibres kératiniques selon l'invention, la durée de cette application étant la durée suffisante pour développer la coloration désirée.

La couleur est alors révélée par l'oxygène de l'air ou à l'aide d'un agent oxydant en fonction de l'enzyme utilisée.

La composition est appliquée sur les fibres kératiniques. Après 20 un temps de pose de 3 à 60 minutes environ, de préférence 5 à 40 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

Selon la nature de l'enzyme, la composition de l'invention peut être une composition prête à l'emploi qui comprend, dans un milieu 25 approprié pour la teinture des fibres kératiniques, au moins un précurseur d'aldéhyde, au moins une enzyme capable de générer un aldéhyde à partir du précurseur d'aldéhyde et au moins une hydrazone, l'ensemble est alors stocké sous forme anaérobie, exempte d'oxygène gazeux.

Lorsque l'enzyme est capable de générer un aldéhyde à partir 30 du précurseur d'enzyme en l'absence d'un agent oxydant ou de l'oxygène de l'air, alors la composition est stockée sous forme séparée : sous la forme d'une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, au moins un

précurseur d'aldéhyde et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, au moins une enzyme capable de générer un aldéhyde à partir du précurseur d'aldéhyde, la composition (A) et/ou la composition (B) 5 contenant au moins une hydrazone. Le procédé de teinture comprend alors une étape préliminaire qui consiste à procéder au mélange des compositions (A) et (B) au moment de l'emploi et appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier 10 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, peut être mis en œuvre en mélangeant sur les fibres kératiniques la composition selon la présente invention.

La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin.

Suivant le procédé selon la présente invention, la couleur peut 15 être révélée à l'aide d'un agent oxydant.

L'agent oxydant, lorsqu'il est nécessaire, peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de 20 l'invention.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant 25 est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie entre 5 et 11, de préférence entre 7 et 10. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis 30 précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme

appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture comportant un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ce dispositif peut contenir une troisième composition contenant un agent oxydant, cette troisième composition est de préférence contenue dans un troisième compartiment. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

15

### EXEMPLES

#### **Exemple 1**

Cet exemple concerne une réaction réalisée *in situ* pour la teinture des fibres kératiniques par conversion enzymatique d'éthanol en acétaldéhyde puis couplage de l'acétaldéhyde avec la N-éthanol pyridine 2-hydrazone.

- La réaction est effectuée à pH compris entre 7 et 9 avec un tampon phosphate à la concentration de 30mM.
- L'alcool oxydase (EC 1.1.3.13) de *Pichia pastoris* est ajouté à la concentration finale de 100U par ml.
- Le précurseur d'aldéhyde utilisé est l'éthanol qui est ajouté de façon à obtenir une concentration finale *in situ* de 10% (v/v).
- La N-éthanol pyridine 2-hydrazone est ajoutée au mélange réactionnel afin d'obtenir une concentration finale *in situ* de 0,3M.
- Ces différents composants sont mélangés, appliqués sur les fibres kératiniques qui sont incubées à 37°C.
- Après 45 minutes de pose, les fibres kératiniques sont lavées puis rincées.

Les fibres kératiniques présentent une coloration bleu-violet.

**Exemple 2**

5 Cet exemple concerne une réaction réalisée *in situ* pour la teinture des fibres kératiniques par conversion enzymatique de méthanol en formaldéhyde puis couplage du formaldéhyde avec la 4-méthoxy-N-méthyl-pyridine-2-hydrazone.

- La réaction est effectuée à pH compris entre 7 et 9 avec un tampon phosphate à la concentration de 30mM.
  - 10 - L'alcool oxydase (EC 1.1.3.13) de *Candida boidinii* est ajouté à la concentration finale de 100U par ml.
  - Le précurseur d'aldéhyde utilisé est le méthanol qui est ajouté de façon à obtenir une concentration finale *in situ* de 10% (v/v).
  - 15 - La 4-méthoxy-N-méthyl-pyridine-2-hydrazone est ajoutée au mélange réactionnel afin d'obtenir une concentration finale *in situ* de 0,3M.
  - Ces différents composants sont mélangés, appliqués sur les fibres kératiniques qui sont incubées à 37°C.
  - Après 45 minutes de pose, les fibres kératiniques sont lavées puis rincées.
- 20 Les fibres kératiniques présentent une coloration violette.

**Exemple 3****A-Préparation d'un extrait de *Plectranthus colleoides* (L)**

25 Le *Plectranthus colleoides* (L) est une plante de la famille des Labiateae.

L'extrait utilisé est un extrait aqueux brut de *Plectranthus colleoides* (L) réalisé à partir de la plante entière.

30 La partie aérienne de la plante (les feuilles et les tiges) a été prélevée, séchée à 45°C, broyée sur broyeur à couteaux, puis la poudre obtenue a été tamisée sur un tamis de mailles égales à 0,5µm.

La poudre est extraite par agitation en présence d'eau carbonatée à pH 9,5 préparée comme suit : du carbonate anhydre de sodium est ajouté à 1g/l à de l'eau distillée, le pH est ajusté à 9,5 par addition d'HCl 1N.

L'extraction est réalisée à température ambiante à raison de 5g de poudre de plante pour 100ml d'eau carbonatée, placé en agitation pendant 1h30 à 900 tours/mn.

5 Le mélange est ensuite filtré sous vide sur filtre de 2,7µm de porosité.

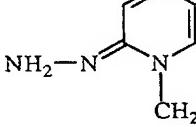
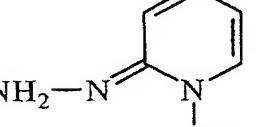
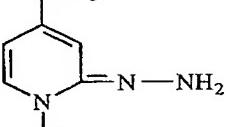
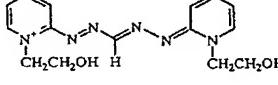
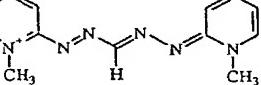
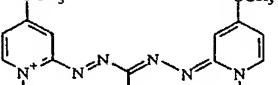
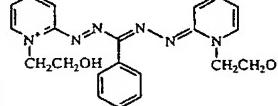
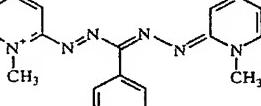
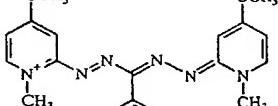
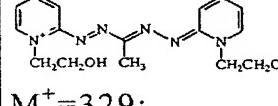
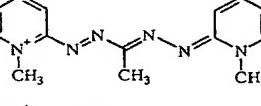
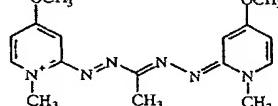
Le filtrat obtenu est ensuite congelé puis lyophilisé.

B-Préparation de la composition tinctoriale

10 L'extrait de plante est mis en contact avec 0,2% d'une hydrazone décrite ci-dessous mise en solution dans 100 ml de mélange alcool/eau (2/5). La quantité d'extrait est comprise entre 0,3 et 0,4%. A ce mélange sont ajoutés 0,5ml d'eau oxygénée à 3% et 0,5ml de tampon ammoniacal pH 9. La composition est mise en contact avec le cheveu et laissée à température ambiante. Une coloration violette se développe et teinte la fibre kératinique.

15 La même réaction se développe également sans la présence d'eau oxygénée à pH 7.

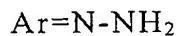
Les résultats de coloration sont regroupés dans le tableau suivant :

Hydrazone alcool			
méthanol	 $M^+ = 315$ ; $\lambda = 575 \text{ nm}$ $C_{15}H_{19}N_6O_2$ Violet	 $M^+ = 255$ ; $\lambda = 568,6 \text{ nm}$ $C_{13}H_{15}N_6$ Violine-fushia	 $M^+ = 315$ ; $\lambda = 556 \text{ nm}$ $C_{15}H_{19}N_6O_2$ Fushia
Alcool benzyllique	 $M^+ = 391$ ; $\lambda = 575,6 \text{ nm}$ $C_{21}H_{23}N_6O_2$ Violet	 $M^+ = 331$ ; $\lambda = 575,6 \text{ nm}$ $C_{19}H_{19}N_6$ Violent	 $M^+ = 391$ $\lambda = 566 \text{ nm}$ $C_{21}H_{23}N_6O_2$ Violine
éthanol	 $M^+ = 329$ ; $\lambda = 578,6 \text{ nm}$ $C_{16}H_{21}N_6O_2$ Violet	 $M^+ = 269$ ; $\lambda = 575,6 \text{ nm}$ $C_{14}H_{17}N_6$ Violine-fushia	 $M^+ = 329$ ; $\lambda = 564 \text{ nm}$ $C_{16}H_{21}N_6O_2$ Violet

L'analyse des colorants a été réalisée par HPLC, spectroscopie de masse , et RMN.

## REVENDICATIONS

1. Composition tinctoriale pour la teinture des fibres kératiniques contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur d'aldéhyde, au moins une enzyme capable de générer un aldéhyde à partir du précurseur d'aldéhyde et au moins une hydrazone hétéroaromatique.  
5
2. Composition selon la revendication 1 telle que l'enzyme est issue d'un extrait choisi parmi les extraits de végétaux, d'animaux, de microorganismes ou de virus, de cellules différenciées ou dédifférenciées, obtenues *in vivo* ou *in vitro*, modifiées ou non modifiées génétiquement, ou synthétiques.  
10
3. Composition selon la revendication 2 telle que l'enzyme est choisie parmi les genres *Plectranthus*, *Pinus*, *Gastropode*, *Manduca*, *Pichia*, *Candida*, *Pleurotus*, *Pseudomonas*, et de façon encore plus particulière les espèces suivantes : *Plectranthus colleoides*, *Pinus strobus*, *Gastropode mollusc*, *Manduca sexta*, *Pichia pastoris*, *Candida boidinii*, *Pleurotus pulmonarius*, et *Pseudomonas pseudoalcaligenes*.  
15
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, telle que la concentration en enzyme est comprise entre 0,005% et 40% en poids par rapport au poids total de ladite composition.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 telle que le précurseur d'aldéhyde est un alcool choisi parmi les acides aminés tels que la N-6 méthyl lysine, la diméthylglycine, le méthyl glutamate, la thréonine et la sarcosine ; les 2-oxo acides tels que le 2-oxoacidepyruvate, le benzoylformate, le phényl pyruvate ; les alcools primaires en particulier le méthanol, l'éthanol, le benzyl alcool.  
25
6. Composition selon la revendication 5 telle que la concentration en précurseur d'aldéhyde est comprise entre 0,01% et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications de 1 à 6 telle que l'hydrazone hétéroaromatique est une hydrazone de formule:



5 dans laquelle Ar est un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprenant au moins un atome d'azote ou un groupe hétéroaromatique polycyclique condensé à 9 ou 10 chaînons comprenant au moins un atome d'azote, Ar étant non substituée ou substituée sur les atomes d'azote par un substituant choisi dans le groupe formé par les alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, les alcools en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, les éthers en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>.

10 8. Composition selon la revendication 7 telle que la concentration en hydrazone hétéroaromatique est comprise entre 0,0005 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 telle qu'elle comprend une base d'oxydation classique choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

10. Composition selon la revendication 9 telle que la concentration de cette base d'oxydation classique est comprise entre 0,0005 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10 telle que la composition comprend un coupleur d'oxydation classique choisi parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

25 12. Composition selon la revendication 11 telle que la concentration de ce coupleur est comprise entre 0,0001 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs colorants directs.

30 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un agent oxydant.

15. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition selon l'une des revendications 1 à 14, pendant une durée suffisante pour développer la coloration désirée.

5 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la composition est une composition prête à l'emploi stockée sous forme anaérobie, exempte d'oxygène gazeux.

10 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à mélanger une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur d'aldéhyde et une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme capable de générer un aldéhyde à partir du précurseur d'aldéhyde, la composition (A) et/ou la composition (B) contenant au moins une hydrazone, puis à appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

15 18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17 caractérisé en ce que la couleur est révélée à l'aide d'un agent oxydant.

20 19. Procédé de teinture des fibres kératiniques caractérisée par le fait qu'on mélange sur les fibres kératiniques la composition selon l'une des revendications 1 à 14.

25 20. Dispositif à plusieurs compartiments ou « Kit » de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 17 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 17.



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

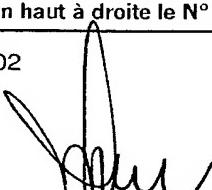
  
N° 11235\*03

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 01/4197 FR/SE - OA 02193	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0208493	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Composition de teinture des fibres kératiniques contenant un précurseur d'aldéhyde, une enzyme et une hydrazone et procédé mettant en oeuvre cette composition.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
Société Anonyme dite : L'OREAL		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b> Nom	BURGAUD	
Prénoms	Hervé	
Adresse	Rue	28, Allée des Doyennes
Code postal et ville	7 7 2 3 0  DAMARTIN EN GEOLE	
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom	PEREIRA	
Prénoms	Rui	
Adresse	Rue	40, rue des Binaches
Code postal et ville	7 7 1 4 0  MONTEVRAIN	
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom	BELCOUR-CASTRO	
Prénoms	Béatrice	
Adresse	Rue	7, Avenue Marcel Carne
Code postal et ville	9 4 3 4 0  JOINVILLE LE PONT	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>	Paris, le 9 Septembre 2002	
<b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>		
<b>OU DU MANDATAIRE</b>		
(Nom et qualité du signataire)	 Gérard DOSSMANN, bni 92 1075 j Conseil en Propriété Industrielle	